



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07199467 A**(43) Date of publication of application: **04 . 08 . 95**

(51) Int. Cl.

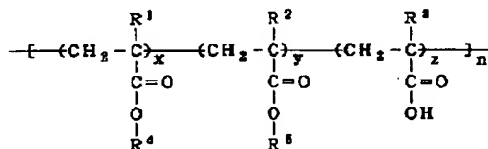
**G03F 7/039****G03F 7/004****G03F 7/028****G03F 7/033****G03F 7/038****H01L 21/027**(21) Application number: **05334643**(22) Date of filing: **28 . 12 . 93**(71) Applicant: **NEC CORP**(72) Inventor: **NAKANO KAICHIRO  
IWASA SHIGEYUKI  
HASEGAWA ETSUO****(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND  
METHOD FOR FORMING PATTERN**represents 0.1 to 0.9; (y) represents 0.1 to 0.7; and  
(z) represents 0.01 to 0.7.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

**PURPOSE:** To enable a photosensitive resin composition to provide high sensitivity to exposure light of the extreme ultraviolet range, high resolution, and resistance to dry etching by containing a high molecular compound having a specific ternary copolymer structure.

**CONSTITUTION:** This photosensitive resin composition contains a high molecular compound that contains a group whose polarity is inverted by a reaction with an acid; a compound that produces an acid when sensing radiation; and a solvent that can dissolve them. The high molecular compound is a ternary copolymer represented by the formula. In the formula, (n) represents a positive integer from 5 to 1000; R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> independently represent hydrogen atom or a methyl group; R<sup>4</sup> represents a tricyclodecanyl group, a dicyclopentenyl group, a dicyclopentenylloxyethyl group, a cyclohexyl group, a norbornyl group, a norbornanepoxy group, a norbornanepoxymethyl group, or the like; R<sup>5</sup> represents a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or the like; (x)+(y)+(z)=1; (x)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-199467

(43)公開日 平成7年(1995)8月4日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
7/028				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		7352-4M		5 6 9 F
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-334643

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 中野 嘉一郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 長谷川 悦雄

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

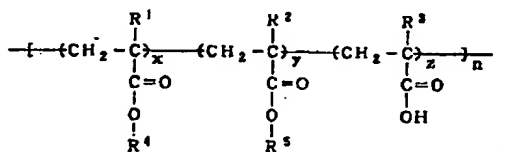
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記 (I) 式に示す高分子化合物と、放射線に感応すると酸を発生する化合物、およびそれらを溶解可能な溶剤からなる感光性樹脂組成物。および当該感光\*

\* 性樹脂組成物の薄膜を基板上に形成し、波長が220nm以下の光を露光光とすることで微細パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。



(I)

[上式において、nは5ないし1000の正の整数、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は夫々独立して水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>はトリシクロデカニル基等、R<sup>5</sup>はテトラヒドロピラニル基等、x+y+z=1、xは0.1~0.9、yは0.1~0.7、zは0.01~0.7を表す。]

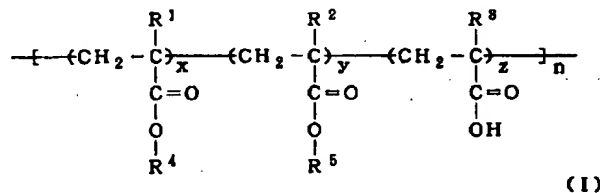
【効果】 波長が220nm以下の遠紫外光に対し高透明性を有し、高感度で形状の良い微細パターンを形成することから、遠紫外線、例えばArFエキシマレーザ(193.3nm)露光用化学増幅型レジストとして有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 酸と反応することで極性を交換する基を含有する高分子化合物と、 (ii) 放射線に感応すると酸を発生する化合物、および (iii) それらを溶解可\*

\* 能な溶剤、を含有し、前記 (i) の高分子化合物が下記一般式 (I) の三元共重合体であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【化1】



(I)

【上式において、nは5ないし1000の正の整数、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は夫々独立して水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>4</sup> はトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ノルボルナンエポキシ基、ノルボルナンエポキシメチル基、あるいはアダマンチル基、R<sup>5</sup> はテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基、あるいは3-オキシシクロヘキシル基、x+y+z=1、xは0.1ないし0.9、yは0.1ないし0.7、zは0.01ないし0.7を表す。】

【請求項2】 基板上に請求項1に記載の感光性樹脂組成物による薄膜を形成し、220nm以下の波長の光で選択的に露光をおこない、加熱、現像工程を経てパターン形成をおこなうことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項2記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規に感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しくは波長が220nm以下の遠紫外線を露光光とする場合に好適なものである。

## 【0002】

【従来の技術】 VLSIに代表されるサブミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度、高集積化への要求が高まっている。このため、微細パターン形成方法であるフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】 パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。このことは、光学系の解像度(線幅) Rを表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / NA$$

(ここでλは露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセスファクター)で説明することができる。この式からより高解像度を達成する、すなわちRの値を小さくするためには、露光光の波長λを短くすれば良いこ

とがわかる。

【0004】 たとえば64Mビットまでの集積度のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(波長=365nm)が光源として使用されてきた。256Mビット

(加工寸法が0.25μm以下)DRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザ(波長=248nm)が露光光源として採用される可能性が高いといわれている。さらに、1Gビット(加工寸法が0.2μm以下)以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、エキシマレーザ(KrCl:222nm、ArF:193nm、F<sub>2</sub>:157nm)、電子ビーム、X線、などの利用が有効であると考えられている(上野 巧、岩柳隆夫、野々垣三郎、伊藤 洋、C. Grant Wilson共著、「短波長フォトリソグリス材料—ULSIに向けた微細加工—」、ぶんしん出版、1988年)。

【0005】 しかし、量産プロセスの目標とする歩留まり、すなわち露光工程にかかる時間、および新規光源を生産現場に採用した場合に経済効率、といった両面を鑑みると、一括露光可能で、かつ従来技術の蓄積が豊富なフォトリソグラフィが有望視されている。このため現在では、KrFエキシマレーザより短波長である光、すなわち220nm以下の短波長光源を用いたフォトリソグラフィ技術の開発が早急に必要とされており、その技術が将来の電子デバイス製造プロセスに与える影響は非常に大きいと予想されている。

【0006】 ところでエキシマレーザは、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなど、光源として解決されるべき問題点を多いことから、これを電子デバイスの量産プロセスにおける光源とする場合には、レーザのコストパフォーマンスの向上を実現する必要がある。このため、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。

【0007】 レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストが良く知られており、たとえば代表的な例としては、平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキ

20

30

40

50

サフルオロアーセナートとポリ (p-tertブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン) の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている [例えば、ヒロシ イトー、C. グラントウィルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ 242巻、11頁~23頁 (1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍~数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率 (一光子あたりの反応) が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。

【0008】現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、現在広く用いられている単層用化学増幅型レジストを使用し、パターン微細化のため220nmより短波長の露光光、たとえばArFエキシマレーザ (193nm) を使用すると、レジストによる露光光の吸収が極めて強くなることが一般的である。例えば市販されているレジストを用いると、レジストの露光光入射側の表面近傍で大部分の光が吸収されてしまい、基板に近い部位には光がほとんど到達しないためパターンが解像し得ないということが知られている [笹子ら、"ArFエキシマレーザリソグラフィ (3) -レジスト評価-", 第35回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1p-K-4 (1989)]。このため、KrFの次世代の光源と予想されるArFエキシマレーザを光源とするリソグラフィにおいては、現行のレジストが全くパターンを解像しない、という事実は周知である。

【0010】現行のi線用レジストのほとんどの使用されている高分子化合物のノボラック樹脂、あるいは現在KrFエキシマレーザ露光用化学増幅型レジストのベース高分子として多用されているポリ (p-ビニルフェノール) はいずれもその分子構造中に芳香環を持つ。これは半導体製造工程におけるパターン形成後のプロセスであるドライエッチング工程にレジストが充分耐性を示すためには、樹脂の分子構造中に強固な結合である不飽和結合を多く含む必要があるからである。芳香環はその目的を満たす構造としての役割を果たしている。現在検討されているKrF用レジストに多用されているポリ (p-ビニルフェノール) は、KrFエキシマレーザ (248nm) に対しては透明 (膜厚が1 $\mu$ mのとき透過率は約70%) であるが、その構造中の芳香環のため、さら

に短波長領域では強い吸収をもつ。このため短波長、詳しく言えば220nm以下の波長の光を露光光としたりソグラフィ用レジストには利用できない。

【0011】220nm以下の波長領域で透明である樹脂としては、芳香環を持たないメタクリル系の樹脂、ポリ (メチルメタクリレート) (以後PMMAと記す) などが良く知られており、たとえば膜厚が0.15 $\mu$ mのPMMA薄膜を用いたArFエキシマレーザによる縮小投影露光の結果、0.13 $\mu$ mの解像度が得られた実験結果が知られている [M. ロスチャイルド (M. Rothschild) ら、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Vacuum Science and Technology) B6巻、1頁 (1988年)]。

【0012】したがって、例えば芳香環をその樹脂構造より取り除くことで220nm以下の光に透明性を示す高分子化合物となり得るが、さきにのべたドライエッチング工程に耐え得る性状は得られない。したがって、電子素子の製造工程に用いるレジストとして、充分なドライエッチング耐性を持たないPMMAを利用することはできない。この問題を解決する試みとして、脂環アルキル基を含有する高分子化合物を用いたレジストが報告されている。

【0013】たとえば193nmに対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体 [武智ら、ジャーナルオブ・フォトリマ・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻 (3号)、439頁~446頁 (1992年)、および平5-265212号公開特許公報]、あるいは、ポリ (ノルボルニルメタクリレート) とポリ (tert-ブチルメタクリレート) の共重合体 [M. エンドーら、プロシーディングス・オブ・アイ・イー・ディー・エム (Proceedings of IEDM)、CA14-18、サン・フランシスコ (1992)] が提案されている。

【0014】しかしこれら脂環アルキル基を持つメタクリル、あるいはアクリル系高分子化合物においては、高分子化合物中の脂環基、さらには保護基 (極性変換基) が疎水性であるため、一般的に疎水性が高い。このため、これらの高分子化合物により形成した薄膜はシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難であった。さらには以下の3点が大きな課題となり、半導体製造プロセスでの使用が困難であることは予想に難くない。

【0015】すなわち、

①レジストの基板密着性が悪いため、現像過程中あるいは後にパターンが基板からはがれる、または崩れやす

10

20

30

40

50

い。そのため再現性良くパターンが形成できない。

【0016】②樹脂の、現行のアルカリ現像液に対する耐性が強い、a) パターン解像に要する感度が悪く、また形状が悪い、(b) 残さ(スカム)が出やすい。

【0017】③溶媒との親和性が悪く、a) 均一な塗布膜の形成が困難である、b) レジスト溶液から樹脂などが析出しやすい、c) その析出成分がクリーンルーム、ウェハ汚染の原因となる。

【0018】である。

【0019】このようにして、220nm以下の波長におけるリソグラフィ用的高分子化合物に関して、件数は少ないものの報告例があるが、先に述べた理由で脂環アルキル基を含む樹脂によるレジストを実際の半導体製造プロセスに使用することは、困難である。

【0020】本発明の目的は、極遠紫外域の露光光に対し高い感度、解像性およびドライエッチング耐性を示し、さらに実際製造プロセスに使用可能な化学増幅型レジストを得ること、および該レジストを使用することにより微細パターンが形成できるパターン形成方法を得ることにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】 発明者は鋭意研究の結 \*

\* 果、上記技術的課題は、以下に開示する三元共重合体構造を持つ高分子化合物を含有成分とする感光性樹脂組成物および該感光性樹脂組成物を使用し光照射によってパターンニングを行うことを特徴とするパターンニング方法により解決されることを見出し本発明に至った。

【0022】すなわち樹脂の親水性を向上させるべく、-OH基を持つアクリレートまたはメタクリレート系のカルボン酸単量体を導入し、樹脂を三元共重合体にした。その結果、先に述べた欠点を克服することができた。

【0023】その三成分は、

①脂環式アルキル基(ジシクロペンテニル基、トリシクロデカニル基など)、または脂環式エポキシ基(ノルボルナンエポキシ基など)を有する単量体

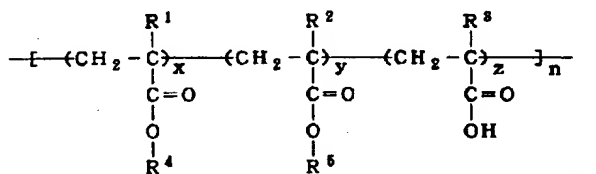
②酸により解裂し、極性変換を起こす基(テトラヒドロピラニル基など)を有する単量体

③アクリレートまたはメタクリレート系のカルボン酸よりなる群から選ばれる単量体である。

【0024】本発明の構成要素である高分子化合物は、下記一般式(I)で表される。

【0025】

【化2】



(I)

【0026】[上式において、nは5ないし1000(より好ましくは10ないし200)の正の整数、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は夫々独立して水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>4</sup>はトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ノルボルナンエポキシ基、ノルボルナンエポキシメチル基、あるいはアダマンチル基、R<sup>5</sup>はテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、tert-ブチル基、メチル基、エチル

基、プロピル基、あるいは3-オキシシクロヘキシル基、x+y+z=1、xは0.1ないし0.9(より好ましくは0.3ないし0.7)、yは0.1ないし0.7(より好ましくは0.3ないし0.5)、zは0.01ないし0.7(より好ましくは0.05ないし0.3)を表す。]

【0027】

【表1】

R <sup>4</sup> 基の化学構造式	
トリシクロデカニル基	
ジシクロペンテニル基	
ジシクロペンテニルオキシエチル基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
ノルボルナンエポキシ基	
ノルボルナンエポキシメチル基	$-\text{CH}_2-$
ノルボニル基	
シクロヘキシル基	
アダマンチル基	

【0028】本発明の構成要素である高分子化合物は、220nm以下の遠紫外線領域において高透明性であり、かつ酸に対して不安定な基を有する高分子を適当に設定して使用することができる。

【0029】さらには上式(I)をその構成要素として複数含む高分子化合物混合物も使用することができる。

【0030】本発明の高分子化合物の分子量は、ゲルパーミネーションクロマト(GPC)法により求めたポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が4000~10000、より好ましくは8000~20000が適当である。

【0031】三種以上の単量体により形成された共重合体を用いる化学増幅型レジストの公知例としては、例えば平4-226461号公開特許公報に記載されている液体適用型のレジスト組成物や、平4-230758号公開特許公報に記載されているドライフィルム型のものがある。しかしこれらのレジスト組成物は回路板製造時に使用されるものであり、共重合に使用されるメタクリレートやアクリル酸等の単量体は、当該単量体を樹脂中に導入し樹脂全体のガラス転移点を調節することで機械的強度などの特質向上を図ることを目的として導入されたものである。さらに前者公報の実施例により示されたメチルメタクリレート/第3-ブチルメタクリレート/メタクリル酸の三元共重合体、あるいは後者実施例に記載のエチルアクリレート/第3-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸の四元共重合体はいずれもドライエッチング耐性に乏しく、あくまで本発明が目的とするところである、DRAMなどのメモリーに代表される電子素子製造のプロセスに適用できる物で

はないことは明らかである。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物の基本的な構成要素は、本発明に記載された高分子化合物、光酸発生剤、溶媒である。

【0033】本発明において使用される光酸発生剤として好ましいものは、400nm以下、好ましくは220nm以下の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における高分子化合物等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry)43巻、15号、3055頁~3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2,6-ジニトロベンジルエステル類

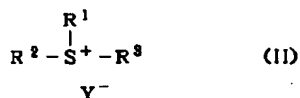
[O. ナラマス(O. Nalamasu)ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁(1990年)]、1,2,3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン[タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME'89、講談社、413~424頁(1990年)]、平5-134416号公開特許公報で開示され

たスルホサクシイミドなどがある。

【0035】その中でも一般式 (II)、(III) で示す光酸発生剤を使用することがより好ましい。

【0036】

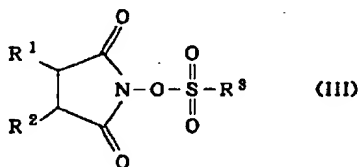
【化3】



【0037】(ただし、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、 $\text{R}^3$  は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、 $\text{Y}^-$  は  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  あるいは  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  等の対イオンである。)

【0038】

【化4】



【0039】(ただし、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、 $\text{R}^3$  は水素、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。)

これは、 $\text{KrF}$ エキシマレーザリソグラフィ用に多用されている光酸発生剤【例えばクロベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(以後TPSと略す)】は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。ここで、例えば $\text{ArF}$ エキシマレーザ光の中心波長である193.4nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し1.5重量部含有するPMMAの塗布膜(膜厚1 $\mu\text{m}$ )の透過率は、約40%であり、同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は6%であった。これに対し、下記一般式(II)で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含有するPMMA塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので73.0%、さらに30重量部含有する塗布膜においても57.0%と高い透過率を示した。また一般式(III)で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では50.0%であった。このように一般式(II)、(III)で示し

た光酸発生剤はいずれも185.5~220nmの遠紫外線領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点では $\text{ArF}$ エキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0040】本発明の感光性樹脂組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全固形分100重量部に対して通常0.5から25重量部、好ましくは3から15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また25重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。

【0041】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物とアルキルスルホニウム塩等からなる成分が充分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エキトシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0042】また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、上記のアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒であるが、必要に応じて界面活

性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0043】また、本発明を用いて微細パターンの形成をおこなう場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物、あるいは前記アルカリ溶液と適当な有機化合物、有機溶媒との混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒、有機化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、3, 5-ジメチルシクロヘキサノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジオールなどのアルコール類、そのほか、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム\*

\*ム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

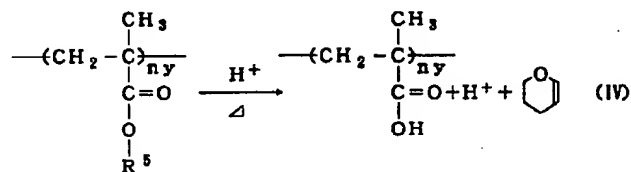
【0044】

【作用】本発明の作用について説明する。まず本発明である感光性樹脂組成物の塗布膜を形成し、ArFエキシマレーザ等の遠紫外線で露光すると、塗布膜の露光部に含有されている光酸発生剤から酸が発生する。

【0045】本発明において、例えば式(I)（このときR<sup>5</sup>はテトラヒドロピラニル基）で示した樹脂を用いたとき、光照射により発生したプロトン酸は下記式(IV)の反応式に従って樹脂のテトラヒドロピラニル基の化学変化を引き起こす。その結果カルボン酸基が生成し、レジストの溶解性の変化が誘起される。

【0046】

【化5】



【0047】露光に引き続く加熱処理（ポストエクスポージャバイク）を所定温度でおこなうと、この脱保護基反応が触媒反応的に起こり、感度の増幅が起こる。この反応により露光部中の樹脂の官能基は水酸基に変化し、樹脂がアルカリ可溶性となる。このため、アルカリ性、あるいはアルコール類を含む現像液などを使用した場合には露光部が溶けてポジ型のパターンが形成できる。また逆に酢酸エチルやケトン類を含む溶媒を適当に調合し現像液として使用すると、ネガ型のパターンが形成できる。

【0048】実施例で示すように本発明の感光性樹脂組成物を用いると、例えばArFエキシマレーザを露光光とした解像実験において良好な矩形状の微細パターンが高感度で形成されることを確認した。

【0049】すなわち、本発明における感光性樹脂組成物は、220nm以下の遠紫外線を露光光としたリソグラフィにおいて、微細パターン形成用フォトリソグとして利用できる。

【0050】

【実施例】次に実施例、参考例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0051】（実施例1）

ポリ（トリシクロデカニルメタクリレート-co-テトラヒドロピラニルメタクリレート-co-メタクリル酸）の合成

三方活栓付き300mlナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン80ml中にトリシクロデカニルメタクリレート（以後TCDMAと記す、FA-513A、日立化成製）15g（0.068mol）、テトラヒドロピラニルメタクリレート（以後THPMAと記す。公知の方法〔G. N. テイラー

（G. N. Taylor）ら、ケミストリー・マテリアル（Chemistry Material）第3

（6）巻、1031~1040頁（1991）.]により合成）11.58g（0.068mol）およびメタクリル酸（以後MAAと記す）2.94g（0.034mol）を溶解した。TCDMA、THPMAおよびM



AAの仕込み比は40:40:20とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.918g (0.0056mol) のテトラヒドロフラン溶液30mlを加え、60ないし70℃で1時間加熱した。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、ポリ(TCDMA-co-THPMA-co-MAA)の白色粉末を15.0g得た(収率50.8%)。このときの共重合比は原料の仕込み比と同じであった。共重合比は<sup>1</sup>H-NMR測定により求めた。ポリスチレン換算の重量平均分子量は49600、分散度は2.17であった。IR (KBr錠剤, cm<sup>-1</sup>) 1722 (ν<sub>C=O</sub>)

元素分析	C	H
実測値	69.80	8.82
理論値	69.30	8.61

## (実施例2)

ポリ(TCDMA-co-tert-ブチルメタクリレート-co-MAA)の合成

三方活栓付き300mlナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン80ml中にTCDMA10g (0.045mol)、tert-ブチルメタクリレート(以後tBuMAと記す)6.43g (0.045mol)およびMAA7.82g (0.091mol)を溶解した。TCDMA、tBuMAおよびMAAの仕込み比は50:25:25とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.789g (0.0048mol)のテトラヒドロフラン溶液30mlを加え、60ないし70℃で1時間加熱した。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、ポリ(TCDMA-co-tBuMA-co-MAA)の白色粉末を12.4g得た(収率51.3%)。このときの共重合比は原料の仕込み比と同じであった。共重合比は<sup>1</sup>H-NMR測定により求めた。ポリスチレン換算の重量平均分子量は23100、分散度は2.34であった。熱重量測定(TGA)、および示唆走査熱量測定(DSC)の結果、この樹脂は200℃以下で熱的变化はみられず、熱安定性に優れていることがわかった。IR (KBr錠剤, cm<sup>-1</sup>) 1721 (ν<sub>C=O</sub>)

元素分析	C	H
実測値	72.20	9.37
理論値	71.83	9.04

## (実施例3)

ポリ(ノルボルナンエポキシメタクリレート-co-エトラヒドロピラニルメタクリレート-co-メタクリル酸)の合成

三方活栓付き300mlナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン80ml中にノルボルナンエポキシメタクリレート(以後NEMAと記す。平5-247135号公開特許公報により開示された方法にて合成)13.83g (0.077mol)、THPMA13.03g (0.077mol)およびMAA1.47g (0.017mol)を溶解した。TCDMA、NEMAおよびMAAの仕込み比は45:45:10とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.918g (0.0056mol)のテトラヒドロフラン溶液30mlを加え、60ないし70℃で1時間加熱した。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、ポリ(TCDMA-co-NEMA-co-MAA)の白色粉末を15.15g得た(収率53.5%)。このときの共重合比は原料の仕込み比と同じであった。共重合比は<sup>1</sup>H-NMR測定により求めた。ポリスチレン換算の重量平均分子量は33200、分散度は2.58であった。IR (KBr錠剤, cm<sup>-1</sup>) 1721 (ν<sub>C=O</sub>)

元素分析	C	H
実測値	69.90	8.99
理論値	67.92	8.74

(実施例4) 下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【0052】(a) ポリ(TCDMA-co-THPMA-co-MAA) (樹脂: 実施例1の高分子化合物、共重合比は45:45:10) 0.950g

(b) シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 一般式(II)の化合物) 0.050g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 4.000g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。以下にパターン形成方法を説明する(図1参照)。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7μmの薄膜を形成した[図1(a)]。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した。結果を図2に示す。この薄膜の193.4nmにおける透過率は73.0%であり、単層レジストとして充分な透明性を示すことを確認した。

【0053】(実施例5) 実施例で示したレジストを用い、図3に示すように、窒素で充分パージされた簡易露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した[図1(b)]。その後すぐさま90℃、60秒

間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液（2.3重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドおよび0.3重量部のシクロヘキサノンを含有する水溶液）で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた〔図1

(c)〕。この実験において露光エネルギーが約47.3mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.25μmラインアンドスペースの解像性が得られた。このレジストの感度曲線を図4(a)に示す。このとき走査電子顕微鏡（SEM、日立製作所製、SE-4100）にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられず、矩形性のよい形状が得られたことを確認した。

【0054】（実施例6）実施例5において、酢酸エチルと酢酸イソアミルを体積比1:9で混合した溶液を現像液に用いた。このとき現像液温度は23℃で、60秒間現像した後、20秒間n-ヘキサンでリンス処理をおこなった。この結果、レジスト膜の未露光部のみが現像液に溶解除去され、ネガ型のパターンが得られた。露光エネルギーが約78.5mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.4μmラインアンドスペースの解像性が得られた。また現像液を、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを体積比3:1で混合した溶液を用いたときにも、ネガ型のパターンが得られた。実施例5と同様に、現像残り、パターン剥がれはみられなかった。

【0055】（実施例7）下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【0056】（a）ポリ（TCDMA-co-tBuMA-co-MAA）（樹脂：実施例1の高分子化合物、共重合比は50:25:25）0.920g

（b）N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート（光酸発生剤：一般式(III)の化合物、公知の方法〔T. M. チャップマン（T. M. Chapman）ら、シンセシス（Synthesis）、1971巻、591頁（1971）〕により合成。）0.080g

（c）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）5.667g

上記混合物からなるレジストを、実施例4と同様の方法によって、調製し、厚さが0.7μmの薄膜を製膜した。得られた薄膜の193.4nmにおける透過率は73.2%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。このレジストを用い、実施例5で示した方法と同様にして、ArFエキシマレーザによるパターン解像実験をおこなった。露光後のウェハは直ちに120℃、90秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液（5.0重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドを含有する水溶液）で9

0秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をおこなった。この結果、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた〔図1(c)〕。この実験において露光エネルギーが約123.3mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.35μmラインアンドスペースの解像性が得られた。このレジストの感度曲線を図4(b)に示す。

【0057】（実施例8）下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【0058】（a）ポリ（TCDMA-co-NEMA-co-MAA）（樹脂：実施例3の高分子化合物、共重合比は45:45:10）0.950g

（b）シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（光酸発生剤：一般式(II)の化合物）0.050g

（c）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）4.882g

上記混合物からなるレジストを、実施例4と同様の方法によって、調製し、厚さが0.7μmの薄膜を製膜した。得られた薄膜の193.4nmにおける透過率は68.7%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。このレジストを用い、実施例5で示した方法と同様にして、ArFエキシマレーザによるパターン解像実験をおこなった。露光後のウェハは直ちに85℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液（2.38重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドおよび5重量部のメチルエチルケトンを含有する水溶液）で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をおこなった。この結果、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた〔図1(c)〕。この実験において露光エネルギーが約76.0mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.3μmラインアンドスペースの解像性が得られた。このレジストの感度曲線を図4(c)に示す。

（実施例9）実施例で示したレジスト塗布膜を、ドライエッチング装置（日電アネルバ社製、DEM451）によりエッチングをおこなった。このときガスはCF<sub>4</sub>、パワーは100W、30sccmで、圧力は5Paであった。この結果、エッチング速度は203.3Å/minであり、レジストとして高いドライエッチング耐性を示すことを確認した。続いて実施例5でパターンニングしたウェハを上記と同様（ただしガスはCF<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>を3:1で混合したものを使用）にエッチングしたところ、レジストの形状を損なうことなく、パターンの無いウェハ面が露出していた箇所のみがエッチングされた。

【0059】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、220nm以下の遠

10

20

30

40

50

紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示し、220nm以下の遠紫外線とくにArFエキシマレーザを露光光とするフォトリソに最適なものである。さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

【図面の簡単な説明】

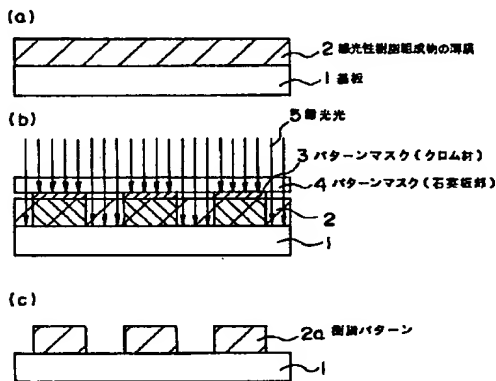
【図1】本発明である感光性樹脂組成物によるポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

【図2】実施例4に示した、膜厚が0.7μmのレジスト10ト膜の透過率測定の結果である。

【図3】実施例5, 7, 8に示した露光実験に用いた簡易露光実験機の略図である。

【図4】実施例5, 7, 8に示したレジストの感度曲線である。

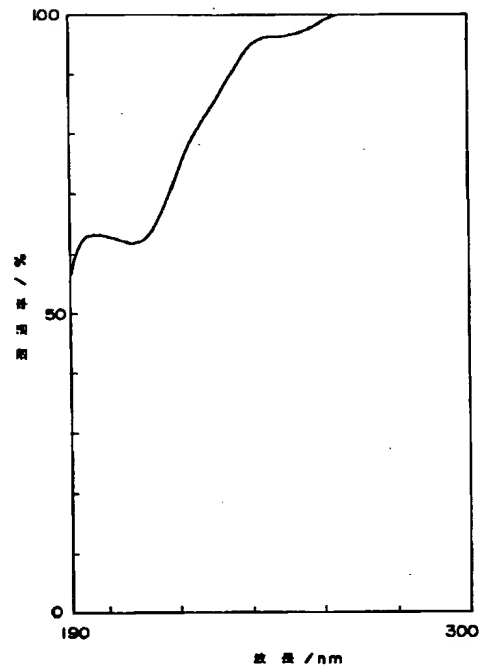
【図1】



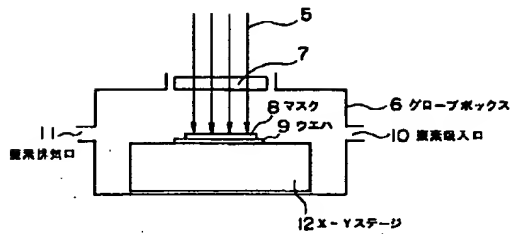
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 感光性樹脂組成物の薄膜
- 2a 本発明による樹脂パターン
- 3 パターンマスクのクロム材（遮光部）
- 4 パターンマスクの石英板部（透過部）
- 5 露光光
- 6 グローブボックス
- 7 ホモジナイザ
- 8 マスク
- 9 ウェハ
- 10 窒素吸入口
- 11 窒素排気口
- 12 X-Yステージ

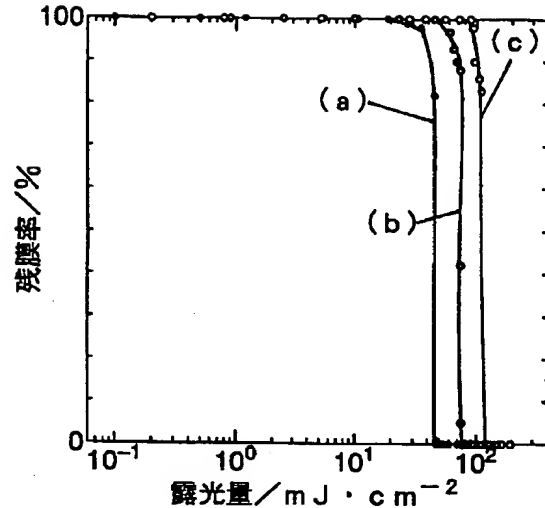
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年8月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】しかし、量産プロセスの目標とする歩留まり、すなわち露光工程にかかる時間、および新規光源を生産現場に採用した場合の経済効率、といった両面を鑑みると、一括露光可能で、かつ従来技術の蓄積が豊富なフォトリソグラフィーが有望視されている。このため現在では、KrFエキシマレーザより短波長である光、すなわち220nm以下の短波長光源を用いたフォトリソグラフィー技術の開発が早急に必要とされており、その技術が将来の電子デバイス製造プロセスに与える影響は非常に大きいと予想されている。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】ところでエキシマレーザは、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなど、光源として解決されるべき問題点が多いことから、これを電子デバイスの量産プロセスにおける光源とする場合には、レーザのコストパフォーマンスの向上を実現する必要がある。このため、微細加工に用い

られるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストが良く知られており、たとえば代表的な例としては、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセネートとポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている【例えば、ヒロシ イトー、C. グラント・ウイルソン (C. Grant, Willson)、アメリカン・ケミカル・ソサイアティ・シンポジウム・シリーズ (American Chemical Society Symposium Series) 242巻、11頁~23頁(1984年)】。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍~数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反

応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度を達成している。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ (J. V. Crivello) らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩 (例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩、アンモニウム塩などの化合物) や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類

[T. X. ヌーナン (T. X. Neenan) ら、SPIE プロシーディング (Proceedings of SPIE)、1086巻、2～10頁(1989年)]、1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン [タクミ ウエノら、PME プロシーディング (Proceedings of PME)' 89、講談社、413～424頁(1990年)]、特開平5-134416号公報で開示されたスルホサクシイミドなどがある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】(ただし、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、 $R^3$  は水素、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。)

これは、 $KrF$ エキシマレーザリソグラフィ用に多用されている光酸発生剤 [例えばクリベロ等の上記文献記載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (以後TPSと略す)] は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。ここで、例えば $ArF$ エキシマレーザ光に中心波長である193.4nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し1.5重量部含有するPMMAの塗布膜 (膜厚1 $\mu m$ ) の透過率は、約40%であり、同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は6%であった。これに対し、下記一般式 (II) で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオ

ロメタンスルホナートを含有するPMMA塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので73.0%、さらに30重量部含有する塗布膜においても57.0%と高い透過率を示した。また一般式 (III) で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では50.0%であった。このように一般式 (II)、(III) で示した光酸発生剤はいずれも185.5～220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点では $ArF$ エキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】(実施例1)

ポリ (トリシクロデカニルメタクリレート- $\alpha$ -テトラヒドロピラニルメタクリレート- $\alpha$ -メタクリル酸) の合成

三方活栓付き300mlナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン80ml中にトリシクロデカニルメタクリレート (以後TCDMAと記す、FA-513A、日立化成製) 15g (0.068mol)、テトラヒドロピラニルメタクリレート (以後THPMAと記す。公知の方法 [G. N. テイラー (G. N. Taylor) ら、ケミストリー・マテリアル (Chemistry Material) 第3 (6) 巻、1031～1040頁(1991).] により合成) 11.58g (0.068mol) およびメタクリル酸 (以後MAAと記す) 2.94g (0.034mol) を溶解した。TCDMA、THPMAおよびMAAの仕込み比は40:40:20とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.918g (0.0056mol) のテトラヒドロフラン溶液30mlを加え、60ないし70℃で1時間加熱した。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加すること、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこな

うことにより、ポリ(TCDMA-co-THPMA-co-MAA)の白色粉末を15.0g得た(収率50.8%)。このときの共重合比は原料の仕込み比と同じであった。共重合比は $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた。ポリスチレン換算の重量平均分子量は49600、分散度は2.17であった。IR(KBr錠剤,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1722 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )

元素分析	C	H
実測値	69.80	8.82
理論値	69.30	8.61

#### (実施例2)

ポリ(TCDMA-co-tert-ブチルメタクリレート-co-MAA)の合成

三方活栓付き300mlナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン80ml中にTCDMA10g(0.045mol)、tert-ブチルメタクリレート(以後tBuMAと記す)6.43g(0.045mol)およびMAA7.82g(0.091mol)を溶解した。TCDMA, tBuMAおよびMAAの仕込み比は50:25:25とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.789g(0.0048mol)のテトラヒドロフラン溶液30mlを加え、60ないし70℃で1時間加熱した。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、ポリ(TCDMA-co-tBuMA-co-MAA)の白色粉末を12.4g得た(収率51.3%)。このときの共重合比は原料の仕込み比と同じであった。共重合比は $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた。ポリスチレン換算の重量平均分子量は23100、分散度は2.34であった。熱重量測定(TGA)、および示唆走査熱量測定(DSC)の結果、この樹脂は200℃以下で熱的变化はみられず、熱安定性に優れていることがわかった。IR(KBr錠剤,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1721 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )

元素分析	C	H
実測値	72.20	9.37
理論値	71.83	9.04

#### (実施例3)

ポリ(ノルボルナンエポキシメタクリレート-co-テトラヒドロピラニルメタクリレート-co-メタクリル酸)の合成

三方活栓付き300mlナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン80ml中にノルボルナンエポキシメタクリレート(以後NEMAと記す。特開平5-247135号公報により開示された方法にて合成)13.83g(0.077mol)、THPMA13.03g(0.077mol)およびMAA1.47g(0.017mol)を溶解した。NEMA

A, THPMA, およびMAAの仕込み比は45:45:10とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.918g(0.0056mol)のテトラヒドロフラン溶液30mlを加え、60ないし70℃で1時間加熱した。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、ポリ(NEMA-co-THPMA-co-MAA)の白色粉末を15.15g得た(収率53.5%)。このときの共重合比は原料の仕込み比と同じであった。共重合比は $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた。ポリスチレン換算の重量平均分子量は33200、分散度は2.58であった。IR(KBr錠剤,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1721 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )

元素分析	C	H
実測値	69.90	8.99
理論値	67.92	8.74

(実施例4) 下記の組成からなるレジスト材料を調整した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】(a) ポリ(NEMA-co-THPMA-co-MAA)(樹脂:実施例3の高分子化合物、共重合比は45:45:10)0.950g

(b) シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート(光酸発生剤:一般式(II)の化合物)0.050g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒)4.882g

上記混合物からなるレジストを、実施例4と同様の方法によって、調整し、厚さが0.7 $\mu\text{m}$ の薄膜を製膜した。得られた薄膜の193.4nmにおける透過率は68.7%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。このレジストを用い、実施例5で示した方法と同様にして、ArFエキシマレーザによるパターン解像実験をおこなった。露光後のウェハは直ちに85℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液(2.38重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドおよび5重量部のメチルエチルケトンを含む水溶液)で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をおこなった。この結果、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた[図1(c)]。この実験において露光エネルギーが約76.0mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.3 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースの解像性が得られた。このレジストの感度曲線を図4(c)に示す。

(実施例9) 実施例で示したレジスト塗布膜を、ドライエッチング装置(日電アネルバ社製、DEM451)によりエッチングをおこなった。このときガスは $\text{CF}_4$ 、パワーは100W、30sccmで、圧力は5Paであった。この結果、エッチング速度は203.3  $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ であり、レジストとして高いドライエ\*

\*ッチング耐性を示すことを確認した。続いて実施例5でパターニングしたウェハを上記と同様(ただしガスは $\text{CF}_4$ と $\text{H}_2$ を3:1で混合したものを使用)にエッチングしたところ、レジストの形状を損なうことなく、パターンの無いウェハ面が露出していた箇所のみがエッチングされた。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.6	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03F 7/033				
7/038	505			
H01L 21/027				